

銅(Ⅱ)の吸着量が植物染料により染色された 絹繊維の表面色におよぼす影響

藤 井 明

(被服整理学・染色加工学研究室)

The Influence of Cu(Ⅱ) Uptake on the Surface Color of Silk Fiber Dyed with Vegetable Dye

Akira FUJII

キーワード：銅(Ⅱ)，吸着率，植物染料，表面色，pH値

1. 序

多くの植物染料による染色の場合には、媒染剤として金属塩を用い、媒染剤を仲介にして染料の固着と、金属錯塩の形成による発色を同時に起こさせる方法が取られる。したがって金属塩の繊維への吸着量は、染色堅牢度を左右することは勿論であるが、染色繊維が濃色であるか否かという問題にとっては、大変重要になり、繊維を濃色に染色するには多量の金属塩の吸着が必要になる。そのためには金属塩溶液の種類、温度、pH値等を変化させて吸着量が多くなる媒染条件を調べることが必要である。通常の場合、媒染を終えた試料は、簡単な水洗いの後すぐに染料溶液に浸漬する。そのため、染料溶液の温度やpH値等を一定にして染色を始めても、媒染条件の変化は染色条件をも変化させ、染色試料の色相、彩度および明度にも大きく影響することが考えられる。

そこで今回は媒染剤として、植物染料の媒染によく使用されている酢酸銅¹⁾²⁾³⁾を用いて絹繊維を媒染し、銅(Ⅱ)の絹繊維への吸着率を媒染剤溶液のpH値を

変えて調べた。そして得られた吸着率の異なる試料を、同一条件の植物染料溶液中で染色を行い、媒染剤溶液のpH値が染色試料の表面色に与える影響について考察を行った。なお今回用いた植物染料はスオウである。

2. 実 験

2-1. 試料、媒染剤および染料

市販の14匁家蚕絹羽二重を0.05%非イオン界面活性剤中で80℃、1時間、浴比1:100で処理したのち、蒸留水で5回洗浄し、風乾したものを試料とした。

媒染剤は絹の糸質や光沢を損傷する恐れのあるものは使用せず、酢酸銅⁴⁾⁵⁾ $\{(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}\}$ の市販試薬をそのまま用いた。また植物染料のスオウは、色素を濃縮抽出した市販の液体植物染料で、主成分はブラジリンである。

2-2. 銅(Ⅱ)の吸着方法と吸着率の測定

Cu^{2+} イオンの試料への吸着、すなわち媒染は、酢酸銅濃度；10% o.w.f.，浴比；1:30，温度；

20℃の3条件を一定にして、媒染時間を5分から120分、酢酸銅溶液のpH値を、酢酸あるいはアンモニアを添加して3.1から9.2に変化させて行った。また吸着率は、原子吸光分析法で、媒染前後の酢酸銅溶液中の Cu^{2+} イオンの量を測定し、残液定量法により求めた。

2-3. 染色

種々の条件で媒染した試料を、蒸留水で3回水洗いした後、スオウ染色を染料濃度；40% o.w.f., 浴比；1：30, 温度；80℃, 時間；20分の同一条件で行った。なおこの調製したスオウ溶液のpH値は4.7であった。

2-4. 染色試料の表面色測定

染色試料を、日本電色工業製のZ1001DP型測色色差計を用いて測定して、CIE3刺激値(X, Y, Z)およびLab値を得た。また3刺激値からは3色係数(x, y)を算出し、色度図より主波長、刺激純度を求めた。

3. 結果および考察

3-1. Cu^{2+} イオンの吸着率

3-1-1. Cu^{2+} イオンの吸着速度

20℃における試料への Cu^{2+} イオンの吸着率と処理時間の関係を第1図に示す。はじめの5分間で急激な吸着が見られ、10分を過ぎると大きな変化はない。銅塩溶液で実際に媒染する場合、媒染処理温度は20℃から25℃であるため、20℃における吸着実験を行ったが、一般にタンパク質と金属陽イオンの結

合は吸熱反応である⁶⁾。家蚕絹でも温度の上昇によって Cu^{2+} イオンの吸着量の増加が僅かに認められるが、20℃から80℃の範囲内では、 Cu^{2+} イオンは30分以内で絹糸への平衡吸着量の60%以上が吸着される⁷⁾。今回の実験結果も30分後の吸着率と120分後の吸着率との間にはほとんど差が見られないことを示している。以上のことより、以降の Cu^{2+} の吸着実験を20℃, 30分の条件で行った。

3-1-2. Cu^{2+} イオンの吸着率とpH値との関係

タンパク質と金属陽イオンとの結合は、pH値が上がるにつれて増加する。金属塩溶液にアルカリを添加してpH値を高めると、タンパク質中の種々の側鎖から H^+ イオンが解離してゆき、負の電荷数が増加するために金属イオンがそれだけ結合しやすくなる^{7,8)}。また清水らは絹フィブロイン繊維の等電点近く(pH=3.0~5.5)における銅(Ⅱ)の吸着について検討しており、等電点に非常に近いpH=3.75においては、銅(Ⅱ)の吸着は絹フィブロイン繊維中の末端カルボキシル基になされ、pH=4.53においては末端アミノ基も吸着座席となるため吸着量が増加するとしている。本実験においては、酢酸銅溶液に酢酸およびアンモニアを添加しpH値を3.1~9.2に変化させ、試料への Cu^{2+} の吸着率を調べた。その結果を第2図に示す。pH値が3.1のときの吸着率は1.0%と大変低い⁹⁾が、pH値が家蚕絹フィブロインの等電点3.53よりも大きくなると、吸着率は急激に増加し、pH値が8.0のとき53.9%と最も高くなる¹⁰⁾。しかし、それ以上pH値を上げると(pH=9.2)吸

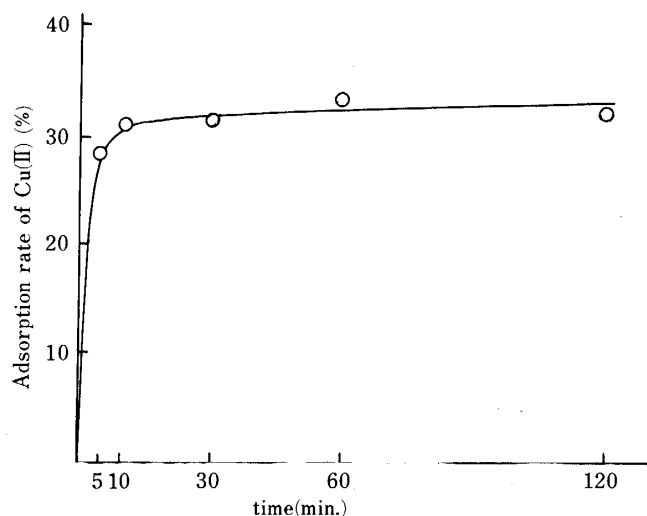


Fig. 1 Adsorption rate of Cu(II) vs. time

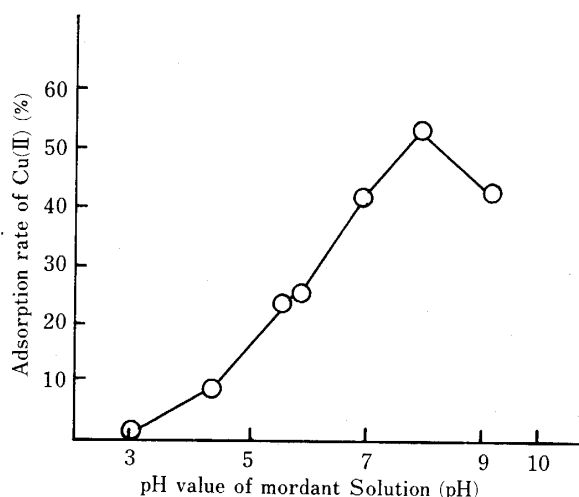


Fig. 2 Adsorption rate of Cu(II) vs. pH value of mordant solution

Table. 1 CIE color stimulus and Lab system specifications for samples dyed with SUOU dye

pH Value of mordant solution	Excitation purity (%)	Dominant wave length (nm)	L	ΔL	a	Δa	b	Δb	ΔE
3.1	43.5	591.1	46.1	17.1	18.0	-2.8	16.5	9.7	19.9
4.1	37.0	606.0	32.7	3.7	26.1	5.3	10.0	3.2	7.2
6.0	38.3	612.2	29.0	—	20.8	—	6.8	—	—
7.1	33.1	625.0	24.4	-4.6	19.5	-1.3	5.6	-1.2	4.9
8.0	33.1	625.0	25.2	-3.8	20.8	0.0	5.6	-1.2	4.0
9.2	24.7	630.0	28.6	-0.4	17.2	-3.6	5.2	-1.6	4.0

着率はかえって低下することを示した。この実験結果は30分後の吸着率を求めたものであり、 $\text{pH}=9.2$ における平衡吸着率は不明であるが、既に Cu^{2+} イオンが多量に吸着されている場合、次に近づいてくる Cu^{2+} イオンを静電的に反発する効果のあることが示唆されており、この静電的反発により Cu^{2+} イオンの吸着速度が遅くなることが一因ではないかと思われる。

3-2. 染色試料の表面色

3-2-1. 媒染剤溶液のpH値と染色試料の表面色

1-2で示したように、異なるpH値の酢酸銅溶液中では Cu^{2+} イオンの試料への吸着率が異なる。そこでpH値が3.1, 4.1, 6.0, 7.1, 8.0および9.2の酢酸銅溶液中で、 Cu^{2+} イオンを吸着させた試料、即ち酢酸銅により先媒染した試料のスオウ染色を同一条件（スオウ濃度40% o.w.f. 溶液、 $\text{pH}=4.7$ ）で行い、染色試料の表面色を測定した。その結果を第1表に示す。表中の ΔL , Δa , Δb および ΔE 値は、酢酸銅溶液に酸あるいはアルカリを加えずに媒染した（ $\text{pH}=6.0$ ）後染色した試料のLab値との差および色差である。

pH値が3.1の媒染剤溶液中で媒染した後染色した試料は、色相に相当する主波長が最も小さく、彩度に相当する刺激純度は最も高い。このことを2色間の表色の数字の差が色を見たときの感覚の差と一致しやすいLab系表色で詳しく見てみると、 $\text{pH}=3.1$ で媒染した試料は、b値が大変大きく黄の度合が他の試料よりも大きい色であり、明度に相当するL値も大きく、したがって $\text{pH}=6.0$ で媒染した試料との色差 ΔE 値が最も大きい。このことは他の試料とは

異なった色相と彩度の色でしかも淡色であることを示している。 $\text{pH}=3.1$ の試料は Cu^{2+} イオンの吸着率が大変低いことから十分な媒染結果が得られていないことがわかる。

$\text{pH}=4.1$ の試料は $\text{pH}=3.1$ の試料とくらべると主波長の長波長側への移行と刺激純度の減少が見られ $\text{pH}=6.0$ の値に近くなっている。しかしLab系表色ではb値の減少（黄の度合の減少）により Δb 値が小さくなっているが、逆にa値の増加（赤の度合の増加）が大きく Δa 値は最も大きい。またL値は $\text{pH}=6.0$ の試料よりもやや大きい、 $\text{pH}=3.1$ の試料よりもかなり低下している。これらのことは、 $\text{pH}=4.1$ の試料は $\text{pH}=3.1$ の試料よりも濃色ではあるが、他の6試料より赤の度合が大きい、少し色相が異なった色に染まっていることを示している。第1図に示すように $\text{pH}=4.1$ における Cu^{2+} の吸着率は約6%と少ないにもかかわらず、やや淡色ではあるが媒染結果が得られていることがわかる。多くの植物染料がそうであるように、スオウの場合も染料溶液のpH値がより酸性である方が絹への染色効果は大きい。¹²⁾ 前述のように、40% o.w.f. 濃度のスオウ溶液のpH値は4.7である。 $\text{pH}=4.1$ の酢酸銅溶液で媒染した試料は蒸留水で3回の水洗い後、 $\text{pH}=4.7$ のスオウ溶液に浸漬して染色しているが、染色後のpH値は酢酸銅溶液のpH値の影響を受けて低下し4.3を示した。このことが Cu^{2+} の吸着率が少なくても、不十分ではあるが媒染結果が得られたことの理由であると考えられる。

アルカリを加えてpH値を7.1, 8.0にした試料は、 $\text{pH}=6.0$ の試料とくらべてCIE表色の刺激純度、主

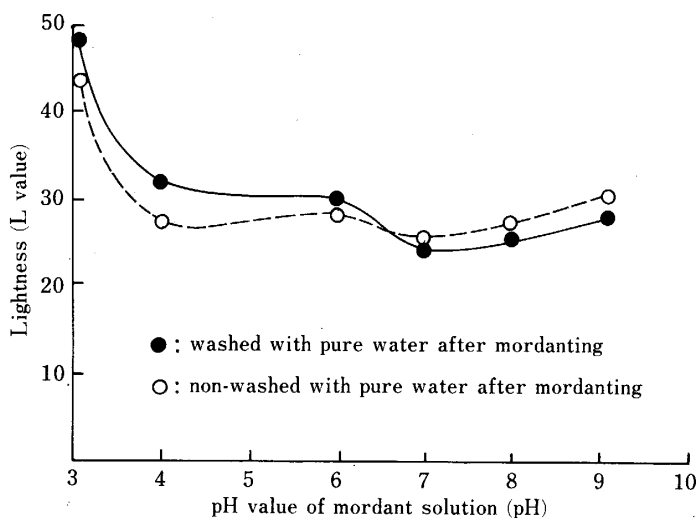


Fig. 3 Lightness vs. pH value of mordant solution

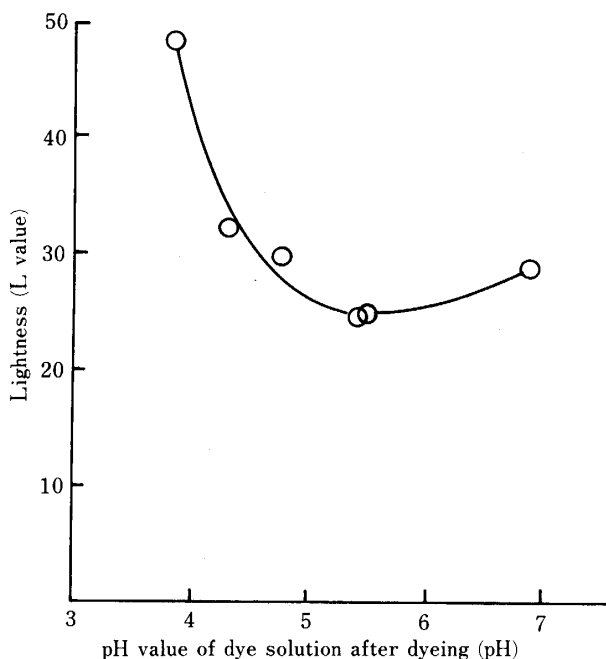


Fig. 4 Lightness vs. pH value of dye solution after dyeing

波長には差が見られるが、Lab系表色の Δa 、 Δb 値の絶対値が大変小さい。 ΔL 値はそれぞれ -4.6 、 -3.8 を示し、 $\text{pH}=6.0$ の試料よりも明度が低下している。 ΔE 値の 4.9 、 4.0 の値も ΔL 値の絶対値が比較的大きいためである。これらのことから $\text{pH}=7.1$ 、 $\text{pH}=8.0$ の両試料は $\text{pH}=6.0$ の試料とくらべて色相、彩度、特に色相に大きな変わりがなく、しかも明度の低下が示すように、より濃色に媒染されていることがわかる。両試料の Cu^{2+} イオンの吸着率がそれぞれ 40.2% 、 53.9% と高いことによる効果

が現れたものと思われる。

$\text{pH}=9.2$ の試料は刺激純度が最も低く、主波長は最も大きい。Lab系表色では Δa 値が -3.6 となり、比較的大きな絶対値を示しているが、 ΔL の絶対値は小さい。 ΔE 値は $\text{pH}=8.0$ の試料と同じ 4.0 であるが、 $\text{pH}=9.2$ の試料の場合は、 Δa 値の絶対値が大きいためである。これらの結果から、 $\text{pH}=9.2$ の試料は Cu^{2+} イオンの吸着率が 43.1% と高いため十分な媒染結果が得られているが、他の試料よりも彩度が低く色相も赤の度合の小さい色に染まっていることがわかる。一般に、生体内から取り出した色素抽出液はアルカリでは¹³⁾青、酸性では赤くなり、多くの植物染料の煎汁液の主波長は pH 値によりシフトする。¹²⁾ス

オウにより媒染した試料の色相や彩度が pH 値により変化したのも、このためと考えられる。

3-2-2. 媒染剤溶液の pH 値と染色試料の明度

2-1の結果から色相と彩度を無視して、濃色、淡色を判断する、ひいては十分な媒染結果が得られているか否かを判断する一つの手段として明度(L値)を取上げ、媒染剤溶液の pH 値とL値との関係を考察するために第3図を得た。図中の●は第1表に示した媒染後蒸留水で3回水洗い後染色した試料のL値、○は吸着した Cu^{2+} イオンの影響を誇大して見るために媒染後水洗いをせずに染色した試料のL値である。媒染後水洗いをした試料を見ると、 Cu^{2+} の吸着率が高い $\text{pH}=7.1$ 、 8.0 の溶液で媒染した試料のL値は低く、吸着率が 1% 未満の $\text{pH}=3.1$ の試料のL値が最も高い。また水洗いを行わなかった試料のL値は水洗いを行った試料のL値よりも、 pH 値が6と7の間を境にして、酸性側では低くなっている。これは、試料表面に吸着された Cu^{2+} イオンが水洗いにより除去されなかった結果である。一方、アルカリ側では水洗いを行った試料のL値の方が低くなっている。アルカリ側でももちろん Cu^{2+} イオンは水洗いにより除去されるが、媒染時に試料に付着したアルカリも同時に除去される。そのため、水洗いを行わなかった試料を浸漬した場合よりも、スオウ溶液の pH 値が酸性側へ移行したためと考えられる。 Cu^{2+} イオンの吸着率が $\text{pH}=9.2$ および 8.0 の試料よりも低い $\text{pH}=7.0$ の試料のL値が、それらの試料のL値よりも低くなっているのもこの理由であると思われる。そこで、染色後スオウ溶液(染色残液)の

pH値とL値との関係を見たのが第4図である。染色残液のpH値が5.4よりも酸性側になるとL値が高くなるのは、 Cu^{2+} イオンの試料への吸着率が低下するためであるが、5.4から6.8とアルカリ側に移ると、 Cu^{2+} の吸着率が増加しても、スオウの吸着量が低下することにより、L値が高くなる。以上の結果から、十分な媒染結果を得るためには、媒染溶液および染料溶液のpH値の調整が大変重要であることがわかった。

4. 総 括

媒染剤として酢酸銅を用いて絹繊維を媒染し、銅（Ⅱ）の絹繊維への吸着率を媒染剤溶液のpH値を変えて調べた。そして得られた吸着率の異なる試料を、同一条件のスオウ溶液中で染色を行い、媒染剤溶液のpH値が染色試料の表面色に与える影響について考察を行った。

その結果、

- 1) 銅（Ⅱ）の吸着率は、pH値が3.1のときは大変低いが、pH値が家蚕絹フィブロインの等電点よりも大きくなると急激に増加し、pH値が8.0のとき53.9%と最も高くなる。これは、溶液のpH値が高くなると絹フィブロインの側鎖から H^+ イオンが解離して、負の電荷数が増加する等の理由による。しかし、それ以上pH値を上げると吸着率はかえって低下する。
- 2) 酸を加えて、pH値が3.1で媒染した試料は、銅（Ⅱ）の吸着率が大変低いため、十分な媒染結果が得られない。しかし、pH値が4.1の試料はやや淡色でしかも他の6試料とは色相が少し異なるが、銅（Ⅱ）の吸着率が少ないにもかかわらず、媒染結果が得られた。これは染料溶液のpH値が媒染剤溶液のpH値の影響を受けて、酸性側へ移行したためである。

アルカリを加えてpH値を7.1、8.0にした試料は、pH値が6.0の試料とくらべて色相、彩度に大きな変わりがなく、しかもより濃色に媒染され、両試料の銅（Ⅱ）の吸着率が高いことによる効果が見られた。pH値が9.2の試料は銅（Ⅱ）の吸着率が高いため、十分な媒染結果が

得られたが、他の試料よりも彩度が低く、色相も赤の度合いの小さい色を示した。

媒染試料の色相や彩度がpH値により変化したのは、植物染料煎汁液そのものの主波長が、pH値によりシフトするためと考えられる。

また、濃色、淡色を判断する一つの手段として取上げた明度（L値）は、媒染剤溶液のpH値、ひいてはその影響を受ける染料溶液のpH値に大きく影響される。染色残液のpH値が5.4よりも酸性側になると、銅（Ⅱ）の試料への吸着率が低下するため、明度は高くなり、5.4から6.8とアルカリ側に移ると、銅（Ⅱ）の吸着率が増加しても、スオウの吸着量が低下することにより、明度が高くなることがわかった。

文 献

- 1) 上村六郎：日本の草木染，京都書院，京都，（1966）
- 2) 山崎青樹：染色 α ，No.15，（1982）
- 3) 藤井明：日蚕雑，55，376，（1986）
- 4) 吉岡常雄：天然染料の研究，光村推古書院，京都，（1974）
- 5) 松井義郎他：染色便利百科，染織と生活社，京都，（1983）
- 6) 赤堀四郎・水島三一郎編集：蛋白質化学(5)，共立出版，東京，（1957）
- 7) 清水滉・会田源作：織学誌，26，316，（1970）
- 8) 清水滉・会田源作：織学誌，27，182，（1971）
- 9) 清水滉・上甲恭平・坂口育三・飯島俊郎：織学誌，32，166，（1976）
- 10) 藤井明・有本肇・坂部寛：日蚕雑，50，271，（1981）
- 11) 杉浦富平：合成繊維の染色と測色，コロナ社，東京，（1973）
- 12) 皆川基：絹の科学，関西衣生活研究会，大阪，（1981）
- 13) 江森康文・大山正・深尾謹之助：色（その科学と文化），朝倉書店，東京，（1988）

（平成5年11月1日受理）